

DERWENT-ACC-NO: 2003-452112

DERWENT-WEEK: 200343

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Crystalline microporous alkali-metal metallasilicate, e.g. used as absorbent, has specific composition, skeletal structure comprising silicate and positive metal ion, and shows X-ray diffraction peaks with characteristic strengths

PRIORITY-DATA: 2001JP-0186502 (June 20, 2001)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 2003073115 A	March 12, 2003	N/A
011 C01B 039/00		

INT-CL (IPC): B01J020/18, B01J020/30 , C01B039/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2003073115A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Crystalline microporous alkali-metal metallasilicate has specific composition, skeletal structure comprising silicate and positive metal ion. The metallasilicate shows X-ray diffraction peaks with middle relative strength at diffraction face distance (d) values, such as 8.26 plus or minus 0.2, peak with strong relative strength at (d) values, such as 6.92 plus or minus 0.1, and peak with very strong relative strength at (d) values, such as 10.18 plus or minus 0.3.

DETAILED DESCRIPTION - A crystalline microporous alkali-metal metallasilicate has chemical composition with the formula: ((SiO₂)_(1-x) · (T(2/n)O)_x · (TMA₂O)_y · (M₂O)_z · (H₂O)_w)

TMA = tetraalkyl ammonium positive ion;

T = positive metal ion with a valency of 2-5;

n = valency of positive metal ion;

M = alkali metal positive ion such as sodium, lithium or potassium;

x = 0-1;

y = 0.05-0.2;

y = 0.02-0.25; and

w = 0-2.

The metallosilicate has a skeletal structure comprising a silicate and a positive metal ion. The metallosilicate shows peak in powder X-ray diffraction pattern, with middle relative strength at diffraction face distance (d) of 8.26 plus or minus 0.2, 7.28 plus or minus 0.15, 5.60 plus or minus 0.05, 5.03 plus or minus 0.05, 3.10 plus or minus 0.04, 3.05 plus or minus 0.04, 2.97 plus or minus 0.04, 8.29 plus or minus 0.15, 6.50 plus or minus 0.08, 4.85 plus or minus 0.04 and 4.58 plus or minus 0.04. The metallosilicate shows peak with strong relative strength at diffraction face distance of 6.92 plus or minus 0.1, 6.36 plus or minus 0.1, 5.77 plus or minus 0.1, 4.83 plus or minus 0.04, 4.68 plus or minus 0.04, 4.35 plus or minus 0.04, 4.22 plus or minus 0.04, 3.64 plus or minus 0.04, 3.60 plus or minus 0.04, 3.30 plus or minus 0.04, 3.20 plus or minus 0.04, 6.12 plus or minus 0.04, 5.51 plus or minus 0.04, 4.45 plus or minus 0.04, 4.35 plus or minus 0.04, 4.10 plus or minus 0.04, 3.87 plus or minus 0.04, 3.68 plus or minus 0.04, 3.31 plus or minus 0.04 and 3.25 plus or minus 0.04. The metallosilicate shows peak with very strong relative strength at diffraction face distance of 10.18 plus or minus 0.3, 4.14 plus or minus 0.04, 3.91 plus or minus 0.04, 3.79 plus or minus 0.04, 3.47 plus or

minus
0.04, 9.11 plus or minus 0.3, 6.85 plus or minus 0.1 and 3.43 plus or minus
0.03.

INDEPENDENT CLAIMS are also included for;

- (1) A separation absorbent comprising the above crystalline microporous alkali-metal metallosilicate; and
- (2) A method of manufacture of the above crystalline microporous alkali-metal metallosilicate, which involves heating crystalline layered alkali-metal metallosilicate containing an interlayer agent in its interlayers.

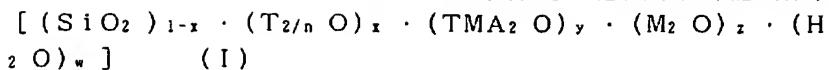
USE - For use as absorbent, shape-selectivity solid catalyst, ion exchanger and chromatography filler.

ADVANTAGE - The crystalline microporous alkali-metal metallosilicate is efficiently synthesized from a layered silicate compound. The metallosilicate has pore of a molecular level in a regular sequence, and has a three dimensional structure. Various oxide clusters and organic crosslinking agents are introduced, and an interlayer crosslinking can be performed. The building unit of zeolite is built by condensing interlayer terminal silanol groups, and hence atoms are stably held in the interlayer, and a highly functional porous material is obtained.

1

2

【特許請求の範囲】



(式中、TMAはテトラアルキルアンモニウム陽イオン、Tは価数が2以上5以下の金属陽イオン、nはTで表される金属陽イオンの価数、MはNa、K、Liなどのアルカリ金属陽イオンを表し、xは $0 \leq x \leq 1.0$ 、yは $0.05 \leq y \leq 0.2$ 、zは $0.02 \leq z \leq 0.25$ 、wは $0 \leq w \leq 2.0$ の数である。)で表され、シリケート及びTからなる骨格構造を有し、かつ粉末X線回折パターンにおけるdの回折面間隔が少なくとも下記表1-1又は表1-2に記載されたものであることを特徴とする結晶性ミクロポーラスアルカリ金属メタロシリケート。

【表1】

表1-1

d	相対強度
10.18 ± 0.3	vs
8.26 ± 0.2	m
7.28 ± 0.15	m
6.92 ± 0.1	s
6.36 ± 0.1	s
5.77 ± 0.1	s
5.60 ± 0.05	m
5.03 ± 0.05	m
4.83 ± 0.04	s
4.68 ± 0.04	s
4.35 ± 0.04	s
4.22 ± 0.04	s
4.14 ± 0.04	vs
3.91 ± 0.04	vs
3.79 ± 0.04	vs
3.64 ± 0.04	s
3.60 ± 0.04	s
3.47 ± 0.04	vs
3.30 ± 0.04	s
3.20 ± 0.04	s
3.10 ± 0.04	m
3.05 ± 0.04	m
2.97 ± 0.04	m

【表2】

表1-2

d	相対強度
9.11 ± 0.3	vs
8.29 ± 0.15	m
6.85 ± 0.1	vs
6.50 ± 0.08	m
6.12 ± 0.05	s
5.51 ± 0.04	s
4.85 ± 0.04	m
4.58 ± 0.04	m
4.45 ± 0.04	s
4.35 ± 0.03	s
4.10 ± 0.03	s
3.87 ± 0.03	s
3.68 ± 0.03	s
3.43 ± 0.03	vs
3.31 ± 0.03	s
3.25 ± 0.03	s

(表中、dは面間隔を表わす。また、m=中位相対強度、s=強い相対強度、vs=極めて強い相対強度を意味する。)

【請求項2】 ケイ素8員環以上の大きさの開口部を有

* * 【請求項1】 化学組成が下記一般式(I)※する細孔を有することを特徴とする請求項1記載の結晶性ミクロポーラスアルカリ金属メタロシリケート。

【請求項3】 前記一般式(I)中のTがB、Al、Ga、Ti、Fe、V、Co、Sn、Zn、Mn、Ni、Cu及びCrから選ばれた少なくとも一種の金属陽イオンである請求項1記載の結晶性ミクロポーラスアルカリ金属メタロシリケート。

【請求項4】 前記一般式(I)中のxが0である請求項3記載の結晶性ミクロポーラスアルカリ金属メタロシリケート。

【請求項5】 前記一般式(I)中のMがNaである請求項3記載の結晶性ミクロポーラスアルカリ金属メタロシリケート。

【請求項6】 請求項1乃至5の何れかに記載の結晶性ミクロポーラスアルカリ金属メタロシリケートからなる分離吸着剤。

【請求項7】 結晶性層状アルカリ金属メタロシリケートの層間に層間作用剤を含有させ、次いで加熱することを特徴とする結晶性ミクロポーラスアルカリ金属メタロシリケートの製造方法。

【請求項8】 上記加熱反応が水の不存在下で行われることを特徴とする請求項7記載の結晶性ミクロポーラスアルカリ金属メタロシリケートの製造方法。

【請求項9】 結晶性ミクロポーラスアルカリ金属メタロシリケートが、請求項1乃至5から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする請求項6又は7記載の結晶性ミクロポーラスアルカリ金属メタロシリケートの製造方法。

【請求項10】 層間作用剤が、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、テトラブロピルアンモニウム塩、テトラブチルアンモニウム塩などの四級アルキルアンモニウム塩及びアミン類、ホスホニウムイオン(R4P+ : Rは水素、炭素数1~10以下のアルキル基あるいはアリール基)から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする請求項6乃至8の何れかに記載の結晶性ミクロポーラスアルカリ金属メタロシリケートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、分離・吸着剤、形状選択性固体触媒、イオン交換剤、クロマトグラフィー充填剤等に用いることのできる新規な結晶性ミクロポーラスアルカリ金属メタロシリケート及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ゼオライトは、規則的に配列したミクロ孔を有し、一般に、耐熱性が高く、化学的にも安定なも

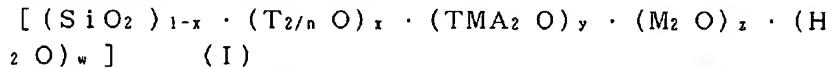
3

のが数多く得られることから、様々な分野で利用されている。このゼオライトの骨格構造は、Siの一部がAlに置換したアルミノシリケートであり、分子オーダー(3-10 Å)の細孔を有し、立体選択性的な吸着作用を持つことよりモレキュラーシーブ(分子ふるい)としての機能を有する。

【0003】数十種類の天然に産出するゼオライトの他に、これまでに多種のゼオライトが合成されており、触媒、分離吸着剤、イオン交換剤等の分野で幅広く用いられている。また、アルミニウムを含まない純粋なシリケート骨格を有するシリカライトは高い疎水性を有し分離吸着剤として用いられる。また、B、Ga、Ti、Fe、V、Co、Sn、Zn、Mn、Cr等の元素でアルミニウムを置換したメタロシリケートも多種知られており、骨格置換元素の種類及び置換量により固体酸性や触媒活性等が発現し、主に固体触媒として広く利用されている。

【0004】これらのゼオライトは、一般に、水熱合成法、すなわち、大量の水とアルミニウム源、シリカ源、アルカリ金属及びアミン類などの有機結晶化調整剤（生成するゼオライトの細孔径を決定する鋳型剤）を所望のゼオライト組成になるように調合し、オートクレーブ等の圧力容器にそれらを封じ込めて、加熱することにより、自己圧下で製造されている。

【0005】しかしながら、この水熱合成法では、水との相互作用や溶解度の関係から、使用できる有機結晶化調整剤には限界があった。また、大量の水が存在するために、せっかく生成したゼオライトが一部分解し、結果*



(式中、TMAはテトラアルキルアンモニウム陽イオン、Tは価数が2以上5以下の金属陽イオン、nはTで表される金属陽イオンの価数、MはNa、K、Liなどのアルカリ金属陽イオンを表し、xは $0 \leq x \leq 1.0$ 、yは $0.05 \leq y \leq 0.2$ 、zは $0.02 \leq z \leq 0.25$ 、wは $0 \leq w \leq 2.0$ の数である。)で表され、シリケート及びTからなる骨格構造を有し、かつ粉末X線回折パターンにおけるdの回折面間隔が少なくとも下記表1-又は表1-2に記載されたものであることを特徴とする結晶性ミクロポーラスアルカリ金属メタロシリケートが提供される。

{0009}

【表3】

*としてゼオライトを得るのに長時間を要したり、更に、原料の層状ケイ酸塩構造が壊れたりして、層状ケイ酸塩の基本構造を保持した構造のゼオライトを得ることができなかった。

〔0006〕

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような従来技術の欠点を克服したものであり、その第一の目的は、分離・吸着剤、形状選択性固体触媒、イオン交換剤、クロマトグラフィー充填剤等として有用な新規な結晶性ミクロポーラスアルカリ金属シリケートを提供することであり、第二の目的は、水熱反応を利用することなく、単に加熱するという簡便な方法で、種々のメタロシリケートを合成でき、また、層状ケイ酸塩の基本骨格構造を生かしたままメタロシリケートに転換することが可能な、従来の水熱合成法とは全く異なるゼオライト合成法を提供することにある。

[0007]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的に適合するメタロシリケート合成法について鋭意検討した結果、層状ケイ酸塩にテトラメチルアンモニウム塩などの有機結晶化調整剤を混合し、圧力容器中で自己圧下加熱することにより、テトラメチルアンモニウム陽イオンなどを構造中に含む新規な結晶性ミクロポーラスアルカリ金属シリケートが得られることを見い出し、この知見に基づき、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明によれば、第一に、化学組成が下記一般式（I）

1

版1-1

d	相对强度
10.18 ± 0.3	v8
8.26 ± 0.2	m
7.28 ± 0.15	m
6.92 ± 0.1	s
6.36 ± 0.1	s
5.77 ± 0.1	s
5.60 ± 0.05	m
5.03 ± 0.05	m
4.83 ± 0.04	s
4.68 ± 0.04	s
4.35 ± 0.04	s
4.22 ± 0.04	s
4.14 ± 0.04	v8
3.91 ± 0.04	v8
3.79 ± 0.04	v8
3.64 ± 0.04	s
3.60 ± 0.04	s
3.47 ± 0.04	v8
3.30 ± 0.04	s
3.20 ± 0.04	s
3.10 ± 0.04	m
3.05 ± 0.04	m
2.97 ± 0.04	m

[0010]

【表4】

5
表1-2

d	相対強度
9.11 ± 0.3	v s
8.29 ± 0.15	m
6.85 ± 0.1	v s
6.50 ± 0.08	m
6.12 ± 0.05	s
5.51 ± 0.04	s
4.85 ± 0.04	m
4.58 ± 0.04	m
4.45 ± 0.04	s
4.35 ± 0.03	s
4.10 ± 0.03	s
3.87 ± 0.03	s
3.68 ± 0.03	s
3.43 ± 0.03	v s
3.31 ± 0.03	s
3.25 ± 0.03	s

【0011】(表中、dは面間隔を表わす。また、m=中位相対強度、s=強い相対強度、v s=極めて強い相対強度を意味する。)

第二に、第一の発明において、ケイ素8員環以上の大きさの開口部を有する細孔を有する結晶性ミクロポーラスアルカリ金属メタロシリケートが提供される。第三に、

第一又は二の発明において、前記一般式(I)中のTがB、A1、Ga、Ti、Fe、V、Co、Sn、Zn、

Mn、Ni、Cu及びCrから選ばれた少なくとも一種の金属陽イオンである結晶性ミクロポーラスアルカリ金属メタロシリケートが提供される。第四に、第一乃至第三の発明の何れかにおいて、前記一般式(I)中のxが0である結晶性ミクロポーラスアルカリ金属メタロシリケートが提供される。第五に、第一乃至第四の発明の何れかにおいて、前記一般式(I)中のMがNaである結晶性結晶性ミクロポーラスアルカリ金属メタロシリケ

トが提供される。第六に、第一乃至第五の何れかの発明で得られる結晶性ミクロポーラスアルカリ金属メタロシリケートからなる分離吸着剤が提供される。第七に、結晶性層状アルカリ金属メタロシリケートの層間に層間作用剤を含有させ、次いで、加熱することを特徴とする結晶性ミクロポーラスアルカリ金属メタロシリケートの製造方法が提供される。第八に、第七の発明において、加熱が水の不存在下で行われることを特徴とする結晶性ミクロポーラスアルカリ金属メタロシリケートの製造方法が提供される。第九に、第七又は第八の発明において、

結晶性ミクロポーラスアルカリ金属メタロシリケートが、第一乃至五から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする結晶性ミクロポーラスアルカリ金属メタロシリケートの製造方法が提供される。第十に、第七乃至第八の何れかの発明において、層間作用剤が、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、テトラプロピルアンモニウム塩、テトラブチルアンモニウム塩などの四級アルキルアンモニウム塩及びアミン類、ホスホニウムイオン(R₄P⁺:Rは水素、炭素数10以下のアルキル基あるいはアリール基)から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする結晶性ミクロポー

10 間同士を結合させ結晶性ミクロポーラスアルカリ金属シリケートを製造する。加熱処理に当たっては水の不存在下で行なうことが望ましい。

【0013】本発明方法の原料であるケイ酸塩としては、(Na·2H₂O)_z·H₂[Si_xO_(2x+2)]·yH₂O(II)で表される層状ケイ酸塩が好ましく使用される。具体的にはMakatite、Kanemite、Octasilicate、Magadiite、Kenyaiteなどが用いられるが、好ましくはMagadiiteである。

【0014】層間作用剤としては、層間にアクセスできるものであり、層間を広げられるものとしての作用を有するものであれば、従来公知のものが全て使用できる。例えば、このような化合物としては、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、テトラプロピルアンモニウム塩、テトラブチルアンモニウム塩などの四級アルキルアンモニウム塩及びアミン類、ホスホニウムイオン(R₄P⁺:Rは水素、炭素数10以下のアルキル基あるいはアリール基)などが挙げられる。本発明で好ましく使用される層間作用剤は、テトラメチルアンモニウム塩である。

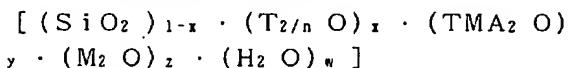
【0015】また、この製造方法における反応成分とその反応モル比は、上記の目的とする一般式(I)で表される、メタロシリケートの組成によって適宜定めればよい。ケイ酸塩からの結晶性ミクロポーラスアルカリ金属シリケートへの反応は、水が存在しない状態で加熱処理をすればよく、ガラスアンプルや金属製密閉容器などの反応容器を用いることにより、簡便に行なうことができる。加熱温度に特に制限はないが、好ましくは80~250°C、より好ましくは100~180°C、反応時間は、好ましくは3時間~360日、より好ましくは1日~100日である。

【0016】図1は、前記方法で得られる本発明の代表的なミクロポーラス結晶の概念図を示すものであり、図中1は層状骨格構造部、2は層間水やNaイオンなどを含んだ2次元層間部であり、3が層状骨格内に存在するTMA(テトラメチルアンモニウム)イオンなどの層間作用剤である。2次元層間部の層間水を除去することにより層間が収縮し、層同士が末端シラノール基を介して直接結合することが可能となる。すなわち、層状骨格を壊すことなく繋げることにより、ゼオライト骨格を形成するユニットを創り上げることができ、層状骨格がゼオ

ライト骨格を創り上げる部品として使用されることになる。更に、層状骨格内に層間をはさんで向かい合って存在するTMAイオンやNaイオンをゼオライトユニット内に包接することもできるため(図中4)、たとえば、ソーダライトケージ中にTMAを閉じこめたり、 Na^{3+} クラスターなどを生成させることができる。したがって、有害有機分子や放射性元素の封じ込めに使用できる。

【0017】本発明方法によれば、たとえば、次のような新規な結晶性ミクロポーラスを得ることができる。

(1) 化学組成が下記一般式(I)



(式中、TMAはテトラアルキルアンモニウム陽イオン、Tは価数が2以上5以下の金属陽イオン、nはTで表される金属陽イオンの価数、MはNa、K、Liなどのアルカリ金属陽イオンを表し、xは $0 \leq x \leq 1.0$ 、yは $0.05 \leq y \leq 0.2$ 、zは $0.02 \leq z \leq 0.25$ 、wは $0 \leq w \leq 2.0$ の数である。)で表され、シリケート及びTからなる骨格構造を有し、かつ粉末X線回折パターンにおけるdの回折面間隔が少なくとも前記表1-1又は表1-2に記載されたものであることを特徴とする結晶性ミクロポーラスアルカリ金属メタロシリケート。

(2) ケイ素8員環以上の大きさの開口部を有する細孔を有することを特徴とする上記(1)記載の結晶性ミクロポーラスアルカリ金属メタロシリケート。

(3) 前記一般式(I)中のTがB、Al、Ga、Ti、Fe、V、Co、Sn、Zn、Mn、Ni、Cu及びCrから選ばれた少なくとも一種の金属陽イオンである上記(1)又は(2)記載の結晶性ミクロポーラスアルカリ金属メタロシリケート。

(4) 前記一般式(I)中のxが0である上記(3)記載の結晶性ミクロポーラスアルカリ金属メタロシリケート。

(5) 前記一般式(I)中のMがNaである上記(3)記載の結晶性ミクロポーラスアルカリ金属メタロシリケート。

【0018】上記(1)～(5)に記載された結晶性ミクロポーラスアルカリ金属メタロシリケートは、規則的に配列した分子レベルの細孔を有し、それが三次元的に繋がった構造を有することから、分子ふるいとしての機能を有するばかりでなく、分離吸着剤、固体酸触媒、イオン交換剤材料として極めて有用な物質である。

【0019】

【実施例】次に本発明を実施例に基づき、更に具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下、粉末X線回折パターンはマックサイエンス社MX P18を使用し、 $\text{Cu K}\alpha$ 線を用いて、 0.02° 間隔のステップスキャンにより得た。化学分析はC、H、及

びNは燃焼法により行った。また、熱重量分析はマックサイエンス社TGDTA2000を使用した。窒素吸着等温線は、日本ベル社製ベルソープ36により、77Kにて測定した。

【0020】実施例1

Na型のマガディアイト(商品名:Clariant Tokuyama SKS-2)を 5.0 g 取り、 0.1 規定の塩酸水溶液に加えた後、室温で2時間放置した。その後、沪過して固液分離し、固体分をイオン交換水で充分洗浄することによ

り、H型のマガディアイト(H-Magadiite)を得た。このH-Magadiiteは、 40°C で24時間乾燥後の重量が 4.2 g であった。次に、H-Magadiiteを 1.0 g 取り、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(TMAOH、東京化成工業(株): 25 wt\% 水溶液) 2.3 g を加え、 130°C に加熱して20時間保持した。その後、沪過して固液分離し、固体分をイオン交換水で充分洗浄することにより、TMA型のマガディアイト(TMA-Magadiite)を得た。このTMA-Magadiiteを 40°C で24時間乾燥した粉末 1.0 g をParr社製テフロン(登録商標)内筒を有するオートクレーブNo.4749(内容積 23 ml)に移し、 150°C で5日間加熱処理した。この生成物は前記表1-1に示すような強度データに特徴づけられる粉末X線回折パターンを与えた(以下、この生成物をFLS-1と略記する)。このFLS-1は化学分析により 11.60 wt\% のC、 3.03 wt\% のN、 3.85 wt\% のHを含んでいた。なお、TMA-Magadiiteを 40°C で24時間乾燥した粉末を熱重量分析したところ、 $150\sim240^\circ\text{C}$ 近辺に現れる層間水に由来する重量減少は約 13 wt\% であった。

【0021】次に、FLS-1を蒸発皿に取り、空気中にて焼成した。焼成速度は毎分 3°C とし、焼成温度は 250 、 300 、 400 、 500 、 700 、 800 、 910°C とした。所定の温度に到達してから、20時間保持した後、室温まで放置冷却した。その結果、 250 及び 300°C で焼成した生成物は、前記表1-1に示したX線回折ピークを与えた。すなわち、FLS-1と同一生成物であったが、 $400\sim800^\circ\text{C}$ で焼成した生成物は、前記表1-2に示すような強度データに特徴づけられる粉末X線回折パターンを与えた(以下、この生成物をFLS-2と略記する)。また、このFLS-2の化学分析を行った結果、C、H、N元素はいずれも検出限界以下の値であった。なお、 910°C で焼成した生成物は、非晶質シリカのX線回折パターンを示した。

【0022】図2に上記FLS-1及びFLS-2の窒素脱・吸着等温線を示す。FLS-1は(図中のa)、FLS-2(図中のb)に比べて吸着容量が少なく、BET比表面積はFLS-1が $9.0\text{ m}^2/\text{g}$ であったのに対して、FLS-2は $4.75\text{ m}^2/\text{g}$ であった。なお、図2において、いずれも、上が脱着等温線、下が吸着等温線である。図3には、出発原料であるNa-マガディアイト、FLS-1及びFLS-2の

電子顕微鏡写真像を示す。いずれも、1～2mmの薄い鱗片状の結晶形態であり、H型への処理及び焼成処理による結晶形態の変化はほとんど見られなかった。このことから、本発明においてはケイ酸塩の層状構造が基本的に保持されたまま相変化した、いわゆるトポタクテックな相変化でFLS-1 及びFLS-2 が生成しているものと推定される。

【0023】実施例2

実施例1において、TMA-Magadiite を合成するのに、室温で20時間保持した以外は同一条件で行った。本実施例においても、FLS-1 及びFLS-2 が生成物として得られた。

【0024】実施例3

実施例1において、FLS-1 を合成するのに、170℃で3日間の加熱処理した以外は同一条件で行った。本実施例においても、FLS-1 及びFLS-2 が生成物として得られた。

【0025】実施例4

実施例1において、FLS-1 を合成するのに、180℃で1日間の加熱処理した以外は同一条件で行った。本実施例においても、FLS-1 及びFLS-2 が生成物として得られた。

【0026】実施例5

実施例1において、FLS-1 を合成するのに、180℃で1日間の加熱処理及び水を0.5g加えた以外は同一条件で行った。本実施例においても、FLS-1 及びFLS-2 が生成物として得られた。

【0027】実施例6

実施例1において、FLS-1 を合成するのに、180℃で1日間の加熱処理及び水を1.0g加えた以外は同一条件で行った。本実施例においても、FLS-1 及びFLS-2 が生成物として得られた。

【0028】実施例7

実施例1において、H-Magadiite 1.0gとTMAOH 2.3gを直接Parr社製テフロン（登録商標）内筒を有するオートクレーブNo. 4749（内容積23ml）に移して、150℃で5日間加熱処理した。本実施例においても、FLS-1 及びFLS-2が生成物として得られた。

【0029】実施例8

実施例7において、FLS-1 を合成するのに、170℃で3日間加熱処理した以外は、同一条件で行った。本実施例においても、FLS-1 及びFLS-2 が生成物として得られた。

【0030】実施例9

実施例7において、FLS-1 を合成するのに、180℃で1日間加熱処理した以外は、同一条件で行った。本実施例においても、FLS-1 及びFLS-2 が生成物として得られた。

【0031】実施例10

（結晶性ミクロボーラスアルカリ金属シリケートの製

造）実施例9までと同様な手法で、H-Magadiite 1.0gとTPAOH（テトラアロビルアンモニウムヒドロキシド）0.5g～2.8gを直接Parr社製テフロン（登録商標）内筒を有するオートクレーブNo. 4749（内容積23ml）に移して、150℃で1～5日間加熱処理した。生成物を水洗・乾燥することにより、粉末X線回折パターンにおけるdの回折面間隔が下記表5～12に記載されたものであることを特徴とする結晶性ミクロボーラスアルカリ金属メタロシリケートが得られた。

【0032】

【表5】

d	相対強度
5.23563	n
4.67216	n
4.05124	n
3.86775	n
3.43753	s
3.16198	s
3.06205	n
2.79813	vs
2.77143	vs
2.70205	vs
2.62224	s
2.51450	n
2.28837	n
2.24890	s
2.21434	n
2.13803	n
2.05945	n
2.02662	n
1.99688	n
1.93432	s
1.88261	s
1.88012	n
1.83839	s

【0033】

【表6】

11

d	相対強度
6.60831	m
5.80298	s
5.50660	s
5.25894	s
4.21968	m
4.11063	m
3.89121	m
3.62879	m
3.43971	m
3.22252	m
3.07415	s
2.99801	m
2.82088	m
2.78687	vs
2.74640	vs
2.62231	vs
2.53444	m
2.51956	m
2.43632	m
2.30081	m
2.20775	s
2.19237	m
2.11959	s
2.08313	m
2.04943	s
2.03361	m
1.99922	m
1.96494	m
1.82911	m

【0034】

【表7】

d	相対強度
4.79615	m
4.15265	vs
3.95726	vs
3.50454	s
3.22778	vs
3.13739	vs
2.93065	s
2.86346	vs
2.82823	vs
2.76692	vs
2.33668	s
2.30221	s
2.26638	s
2.17123	s
2.09893	vs
2.07453	vs
1.97736	vs
1.92349	vs
1.90364	s
1.87287	vs
1.85829	s
1.83705	vs

【0035】

【表8】

10

20

30

40

d	相対強度
4.89870	s
4.24022	vs
4.07037	vs
3.66290	s
3.36103	s
3.20314	vs
2.93328	vs
2.82453	vs
2.77032	m
2.44577	m
2.41009	m
2.31945	s
2.23596	vs
2.18311	s
2.11778	s
2.03324	vs
1.97705	vs
1.94062	vs
1.87840	vs
1.84868	vs
1.83275	vs

【0036】

【表9】

d	相対強度
11.47346	s
8.25883	m
6.25138	m
5.73021	s
5.49438	m
4.42268	m
4.22280	s
4.12568	m
4.06312	m
3.89567	vs
3.81464	s
3.64566	m
3.51129	vs
3.25625	s
3.12597	m
3.06464	s
3.01398	m
2.92278	m
2.88687	m
2.85885	m
2.82324	m
2.79471	m
2.74311	s
2.71578	m
2.57733	m
2.51706	m
2.44283	m
2.41712	m
2.33322	m
2.20936	m
2.18753	m
2.16849	m
2.14846	m
2.13469	m
2.08258	m
1.95987	m
1.92425	m
1.90616	m
1.84680	m

【0037】

【表10】

13

d	相対強度
14.01711	vs
8.06351	m
6.11252	m
5.78556	m
5.34089	s
4.88342	vs
4.69927	m
4.45937	s
4.28608	m
4.20774	m
4.03006	m
3.91504	s
3.85400	s
3.61320	s
3.50902	m
3.39939	vs
3.30694	m
3.13097	s
3.06365	s
2.99559	m
2.88809	m
2.82384	m
2.79872	m
2.69075	s
2.62371	m
2.54019	m
2.45419	m
2.43878	m
2.38058	m
2.25478	m
2.22655	m
2.15718	m
2.12068	m
2.06459	m
2.00706	m
1.95212	m
1.91891	m
1.90220	m
1.89270	m
1.86195	m

【0038】

【表11】

d	相対強度
8.18848	m
5.27239	m
4.07728	m
3.89020	m
3.50843	m
3.45385	s
3.18005	s
3.07793	s
2.80936	vs
2.78250	vs
2.71242	vs
2.63185	s
2.52372	m
2.29591	m
2.25594	s
2.22334	m
2.14400	m
2.13117	m
2.06521	m
2.03315	m
2.00133	m
1.94020	s
1.88735	s
1.86472	m
1.84073	vs

【0039】

【表12】

d	相対強度
8.10534	m
5.23617	m
4.68313	m
4.05394	m
3.86844	s
3.49133	m
3.43267	vs
3.29730	s
3.24255	m
3.16140	s
3.12670	s
3.06478	vs
2.96660	s
2.82863	s
2.79867	vs
2.76838	vs
2.70319	vs
2.62001	vs
2.51526	m
2.28639	m
2.24916	s
2.21548	m
2.13755	m
2.05621	m
2.02741	m
1.99304	m
1.93409	s
1.88145	s
1.86086	m
1.83381	vs

【0040】(表中、dは面間隔を表わす(単位はオングストローム)。また、相対強度をm=中位、s=強い、vs=極めて強い、として表記した。)

【0041】

【発明の効果】本発明の結晶性ミクロポーラスアルカリ金属シリケートの製造法は、層状ケイ酸塩の層間の2次元空間に、たとえば、TRA(テトラアルキルアンモニウム塩)などの層間作用剤を導入した後、加熱するだけで層状骨格を壊すことなく、ゼオライト等のミクロポーラス材料に転換できる点で、分子工学的な手法といえる。従来の水熱合成法では、大量の水が存在するため使用できるTRAは水との相互作用や溶解度の関係から、使用できる有機結晶化調整剤には限界がある。一方、層状ケイ酸塩へのTRAの導入は2次元空間であるためにより容易となる。本発明に係る新規な結晶性ミクロポーラスアルカリ金属メタロシリケートは、規則的に配列した分子レベルの細孔を有し、それが三次元的に繋がった構造を有することから、分子ふるいとしての機能を有するばかりでなく、分離吸着剤、固体酸触媒、イオン交換剤材料として極めて有用な物質である。また、実際に種々の酸化物クラスターや有機物架橋剤を導入し、層間架橋することも可能である。更に、層間の末端シラノール基同士を縮合させることでゼオライトのビルディングユニットを構築できるので、その中にゲストとなる原子や分子を安定に閉じこめることができるだけではなく、更に新規なゼオライトやメソポーラスシリケート等の高機能多孔質材料が得られることが期待される。

15

【図面の簡単な説明】

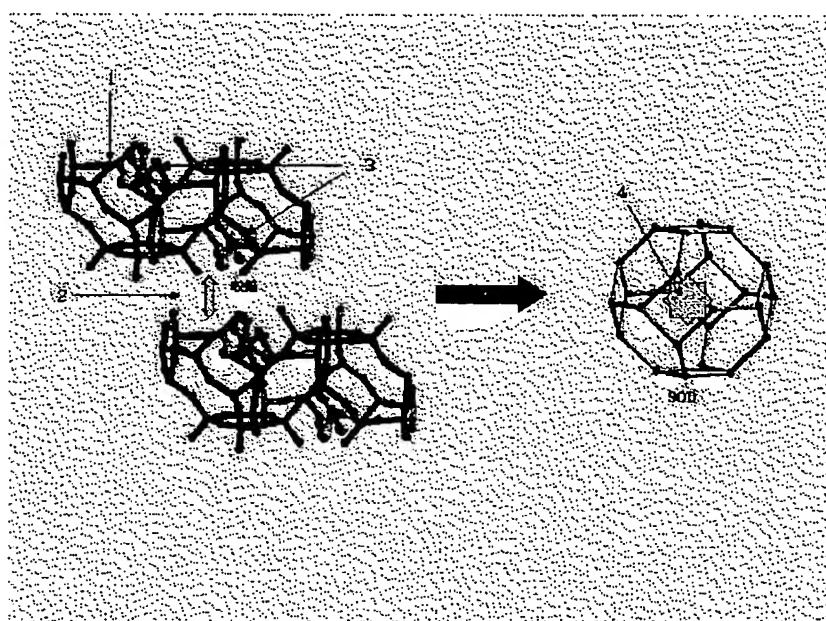
【図1】本発明の一般式(1)で表されるミクロポーラス結晶の概念図を示すものである。

【図2】本発明で得られたFLS-1及びFLS-2の窒素脱吸着等温線である。

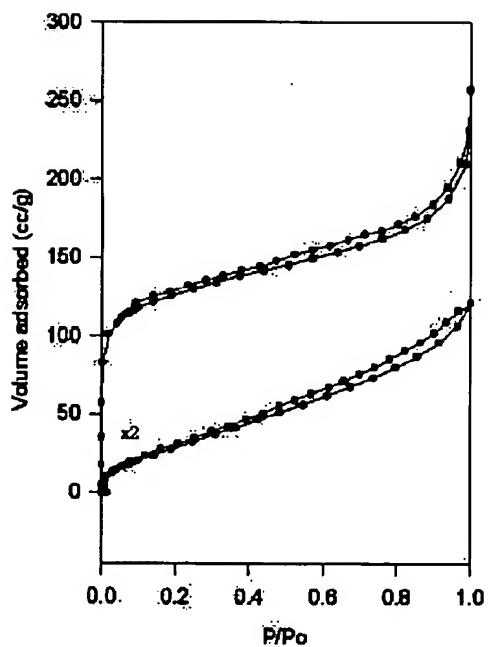
16

【図3】(a)はNa-Magadiiteの電子顕微鏡写真であり、(b)は本発明で得られたFLS-1の電子顕微鏡写真であり、(c)は本発明で得られたFLS-2の電子顕微鏡写真である。

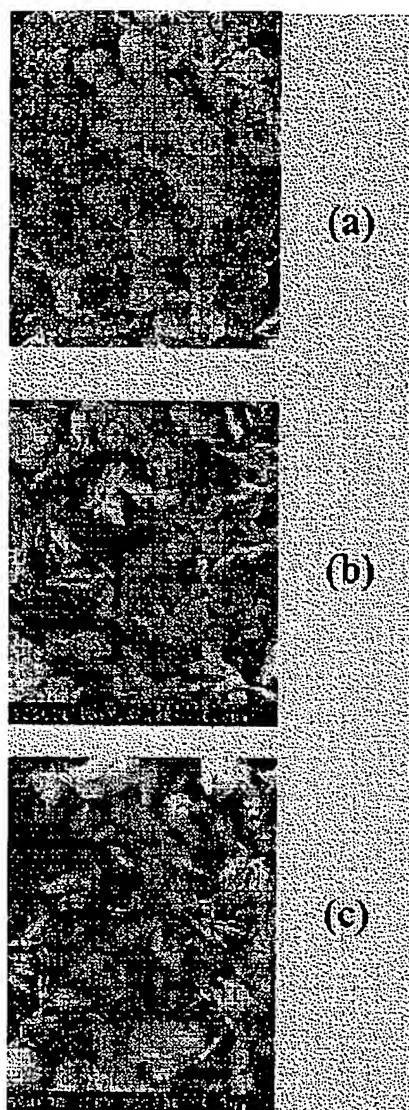
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 水上 富士夫

宮城県仙台市宮城野区苦竹四丁目2番1号
独立行政法人産業技術総合研究所東北セ
ンター内

(72)発明者 ファティ クーリー

宮城県仙台市宮城野区苦竹四丁目2番1号
独立行政法人産業技術総合研究所東北セ
ンター内

(72)発明者 池田 卓史

宮城県仙台市宮城野区苦竹四丁目2番1号
独立行政法人産業技術総合研究所東北セ
ンター内

F ターム(参考) 4G066 AA62B AA66A AB09A AB13A
AB19A AE10B BA31 EA01
FA03 FA22 FA34 FA37
4G073 BA03 BA04 BA05 BA20 BA24
BA28 BA32 BA36 BA40 BA44
BA48 BA52 BA56 BA57 BA58
BA65 BB48 BB63 BB69 BD16
CA06 CB03 UA06